

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196779

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 G 61/08

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

N L G

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)

(21) 出願番号 特願平6-11412

(22) 出願日 平成6年(1994)1月6日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 酒井 達也

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 松木 安生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 大嶋 昇

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 工業的に利用可能で安価なジシクロヘンタジエン (D C P) を原料とした、透明性、耐薬品性、電気特性等に優れた新規ノルボルネン樹脂、およびその製造方法を得る。

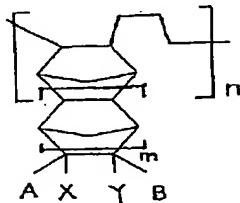
【構成】 特定のノルボルネン構造単位を含有することを特徴とするポリスチレン換算数平均分子量5000~1000000のノルボルネン重合体。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式1で表される単量体単位を含有することを特徴とするポリスチレン換算数平均分子量5000～1000000のノルボルネン重合体。

## 【化1】

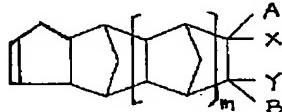


一般式1

(一般式中、Xは炭素数1～10の炭化水素基または水素原子であり、A、BおよびYは水素原子またはハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基またはその鎖中に酸素原子または窒素原子を含む官能基を示す。また、nは整数であり、mは0～5の整数である。)

【請求項2】下記一般式2で表される単量体の少なくとも1種をメタセシス開環重合触媒の存在下に重合し、さらに水添することを特徴とする請求項1記載のノルボルネン重合体の製造方法。

## 【化2】



一般式2

(一般式2中、X、Y、AおよびBは一般式1と同様であり、mは0～5の整数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、工業的に利用可能で安価なジシクロペントジエン(DCP)を原料とした、透明性、耐薬品性、電気特性等に優れた新規ノルボルネン樹脂、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ノルボルネンで代表される環状オレフィンを原料とするメタセシス開環重合体はその優れた耐熱性、透明性などの特徴を有し、光学材料として用途が期待されている。そのモノマーの重合に着目すると、ノルボルネン骨格の二重結合部の開環重合反応を利用したものである。一方、C5留分の工業原料として、ジシクロペントジエン(DCP)が知られているが、ノルボルネンの構造を有しながら、同時にシクロペントンの構造を有しているために、DCPをメタセシス重合しても選択的に重合が起こらずゲル化してしまう。従って、反応性の乏しいシクロペントン骨格の二重結合を他の官能基に変換した後、ノルボルネン誘導体とメタセシス開環重合するしかなく、工業的にジシクロペントジエン(DCP)を直接利用することができなかった。また、従来開発されてきたノルボルネン系重合体は、ガラス転移温度

2

(Tg)が200～300°Cと高く、射出成形、圧縮成形、押出成形といった加熱溶融型の成形法では高い溶融温度を必要とし、そのため樹脂内がゲル化、黒色化するといった問題が生じる。

## 【0003】

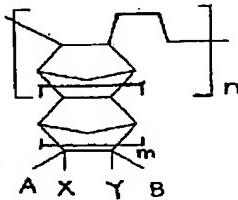
【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は工業的にジシクロペントジエンなどの安価な原料を用い、優れた特徴を有するノルボルネン樹脂およびその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【問題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、下記一般式1で表される単量体単位を含有することを特徴とするポリスチレン換算数平均分子量5000～1000000のノルボルネン重合体およびその製造方法を提供するものである。

## 【0005】

## 【化3】



一般式1

【0006】(一般式中、Xは炭素数1～10の炭化水素基または水素原子であり、A、BおよびYは水素原子またはハロゲン原子または炭素数1～10の炭化水素基またはその鎖中に酸素原子または窒素原子を含む官能基を示す。また、nは整数であり、mは0～5の整数である。)

以下に本発明を更に詳細に説明する。

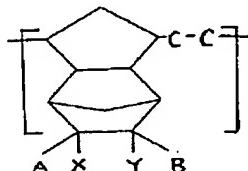
【0007】本発明のノルボルネン重合体は、前記一般式1で表される単量体単位が重合体全体の50～100モル%、好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは100モル%である重合体である。前記一般式1において、Xである炭素数1～10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基を挙げることができる。また、一般式1においてA、BおよびYであるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子などを、炭素数1～10の炭化水素基としては、前記Xと同様のものを、酸素原子または窒素原子を含む官能基としては、カルボキシル基、 $-CH_2COOR$ で表される基(Rはメチル基、エチル基などのアルキル基を示す)、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、ニトロ基などを挙げることができる。さらに、一般式1においてmは0～5であるが、好ましくは、0～3である。本発明において、好ましい単量体単位としは、一般式1においてX、Y、AおよびBのすべてが水素原子の

50

ものである。本発明のノルポルネン重合体において、一般式1以外に含有することのできる単量体単位としては下記一般式3で表される単量体単位が好ましく、ノルポルネン重合体中0~50モル%、好ましくは0~20モル%である。

[0008]

[化4]



...一般式3

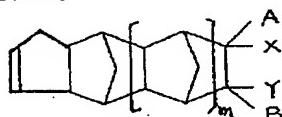
[0009] (一般式中、X、Y、AおよびBは一般式1と同様である)

一般式3においては、XおよびAが水素原子、Bが $-CH_2COOR$ で表される基、Yがアルキル基である場合が好ましい。本発明のノルポルネン重合体のGPC測定によるポリスチレン換算の平均分子量(溶媒: テトラヒドロフラン)は、数平均分子量( $M_n$ )が、通常 $0.5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^5$ 、特に好ましくは $1.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ の範囲が好適である。

[0010] 分子量が5,000以下では成形材料として用いることができず、また、分子量が1,000,000以上では流動性に乏しく成形が困難となる。本発明のノルポルネン重合体の固有粘度( $\eta_{inh}$ )は0.1~5.0の範囲にあることが好ましい。本発明のノルポルネン重合体は下記一般式2で表される化合物をメタセシス開環重合することにより製造することができる。本発明で使用する下記一般式2で表される単量体は、下記一般式4で表される化合物が有するノルポルネン部とシクロペテン部の2つの二重結合のうち、ノルポルネン部の二重結合を選択的に水添するか、ノルポルネン部の二重結合部にハロゲンまたは置換基を導入することにより得られる。

[0011]

[化5]

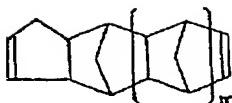


...一般式2

[0012] (一般式中、X、A、BおよびYは一般式1と同様である。mは0~5の整数である。)

[0013]

[化6]



...一般式4

[0014] (一般式中、mは0~5の整数である。)

[0015] まず、一般式4で表される化合物の水添方法について説明する。一般式4で表される化合物のうち代表的化合物であるジシクロペントジエンについては、例えばC.A.Brown, U.K.Ahuja, J.Org.Chem., 38, 2226 (1973) や F.Bergmann, H.Japhe, J.Amer.Chem.Soc., 69, 1826 (1947) に記載されており、ノルポルネン部の二重結合が選択的に反応することが知られている。選択的水添触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水添反応に用いられるものを使用することができる。この水添触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の貴金属触媒物質をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などを挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、トリクロロピストリフェニルホスフィンルテニウム、クロロヒドロカルボニルピストリフェニルホスフィンルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

[0016] これらの水添触媒は、一般式4で表される化合物: 水添触媒(重量比)が $1 : 1 \times 10^{-4} \sim 1 : 2$ となる割合で使用される。水添反応は、通常、常圧~300気圧、好ましくは3~150気圧の水素ガス雰囲気下において、0~180°C、好ましくは20~150°Cで行うことができる。

[0017] 次に、一般式4で表される化合物のノルポルネン部分の二重結合へのハロゲンまたは置換基の導入について説明する。一般式4で表される化合物は、シクロペテン部分と、ノルポルネン部ととの2種の異なる二重結合(オレフィン)を持つ。これらの二重結合のうち、ノルポルネン部分は活性が高く、反応が選択的に進行する。この性質を利用して一般式4のノルポルネン部分をエポキシ化することができる。(J.Am.Chem.Soc., 1960, 82, 4328 M.Korack, D.R.Nielsen and W.H.Ridout) 一般式4で表される化合物を塩化メチレン中、40%過酢酸の酢酸溶液を用い、無水炭素ナトリウムの存在下で、ノルポルネン部を選択的にエポキシ化することができる。また、過酢酸としてm-クロロ過安息香酸を用いてもより緩和な条件でのエポキシ化が可能である。

(J.Org.ChEM., 1965, 30, 1271 D.J.Pasto and C.C.Cumb

o) さらに、ノルポルネン部をエポキシ化したエポキシ

化合物は、リチウムアルミニウムハライド (LiAlH<sub>4</sub>) や、液体アンモニア中、ナトリウムによってモノアルコールに還元することができる。(J.Org.Chem., 1971, 36, 330 E.M.Kaiser et al.) 次に、このモノアルコールに還元されたエボキシ化合物はハロゲン化水素酸や塩化チオニルと反応させて、ハロゲン化アルキルとすることができます。この反応では、シクロヘンテン部のオレフィンもハロゲン化される場合があるので、Fe(CO)5などでオレフィンを保護してからハロゲン化することが好ましい。

【0018】上記のようにして得られる一般式3で表される単量体の具体例としては、トリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−2−デセン、7−ヒドロ−トリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、7−メチルカルボキシートリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、7−カルボキシートリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、7−トリフルオロメチルートリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、7,7−ジフルオロー−8−トリフルオロメチルートリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、7−エチリデンートリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、7−ブロビリデンートリシクロ[4<sup>1,5</sup> 3<sup>1,5</sup> 0,1<sup>6,8</sup>]−3−デセン、オキサ−テトラシクロ−[4<sup>4,8</sup>, 3<sup>4,8</sup>, 0,1<sup>3,9</sup>, 1<sup>2,10</sup>]−6−ドデセンなどがあげられる。

【0019】本発明において一般式3で表される単量体と他の単量体を共重合することができる。この他の単量体としては、8−カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−カルボキシエチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−カルボキシn−プロビルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−カルボキシイソプロビルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−メチル−8−カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−メチル−8−カルボキシn−プロビルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−メチル−8−カルボキシイソプロビルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、8−メチル−8−カルボキシn−ブチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセン、ノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、エチルテトラシクロドデセン、トリメタノオクタヒドロナフタレン等が挙げられる。これらのうち、好ましい例としては、8−メチル−8−カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]−3−ドデセンなどを挙げることができる。

【0020】本発明において、開環重合はメタセシス触媒の存在下に行われる。メタセシス触媒としては、通常、(ア) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも一種と、(イ) デミングの周期律表IA、IIA、IIIA、IVA、あるいはV族元素の化合物で少なくとも一つの元素−炭素結合あるいは元素−水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一種の組み合わせからなる触媒であるが、触媒活性を高めるために添加剤を加えてもよい。

- 10 (ア) 成分として適當なW、MoあるいはReの化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネット、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体、およびその誘導体、あるいはこれらの組み合わせであるが、WおよびMoの化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が重合活性、実用性の点から好ましい。これらの化合物は適當な錯化剤例えばP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Nなどによって錯化されていてもよい。
- 【0021】具体例としてはWC<sub>1</sub>、WOCl<sub>4</sub>、MoCl<sub>5</sub>、MoOCl<sub>4</sub>、ReCl<sub>5</sub>、WC<sub>1</sub>、(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、W(OCOR)<sub>3</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、WC<sub>1</sub>、P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられる。これらの化合物のうち特に好ましい化合物としては、WC<sub>1</sub>、MoCl<sub>5</sub>などが挙げられる。
- (イ) 成分として適當な化合物の具体例としては、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、(iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH、(iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Al、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn、Ph<sub>2</sub>Sn等が挙げられる。これらのうち特に好ましい化合物としては、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn、Ph<sub>2</sub>Snなどである。(ア) 成分と(イ) 成分の量的関係は金属原子比で(ア) 成分/(イ) 成分が1/1~1/30好ましくは1/2~1/20の範囲で用いられる。上記の(ア) および(イ) の二成分から調整された触媒は、通常本発明の製造法において用いるのに十分な高活性を有しているが、必要に応じて以下に挙げる様な(ウ) 成分を添加することによって、活性を一層高めることもできる。
- 【0022】(ウ) 成分として好ましく用いられる化合物としてはアルコール類、アルdehyド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することができます。(ア) 成分と(ウ) 成分との割合は、モル比で(ウ) 成分/(ア) 成分が0.005:1~15:1、好ましくは0.05:1~7:1の範囲とされる。
- 50 開環重合反応に用いられる溶媒としては、例えばベンタ

ン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等のアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素、クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロホルム、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン等のハログン化アルカン、アリール等の化合物、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類などを挙げることができ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。これらのうち、ハログン化アリール、飽和カルボン酸エステルが好ましい。本発明において、単量体の割合は(ア)成分：単量体(重量比)が1:1~1:10000となる量とされ、好ましくは1:500~1:5000となる量である。

【0023】溶媒の使用量としては、溶媒：単量体(重量比)が、通常1:1~10:1となる量とされ、好ましくは1:1~5:1となる量とされる。開環重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。かかる分子量調節剤としては、例えば、エチレン、ブロベン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの $\alpha$ -オレフィン類などを挙げることができ、特に1-ブテン、1-ヘキセンが好ましい。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。反応系に添加される分子量調節剤の添加量は、開環重合反応に供される単量体の合計1モルに対して0.001~0.4モル、好ましくは0.005~0.3モルとされる。開環重合工程においては、単量体をメタセシス触媒、分子量調節剤、および重合溶媒と共に反応器に導入し、開環重合反応をおこなわせる。重合温度は、通常-10~100°C、好ましくは-10~50°Cである。

【0024】以上のようにして得られるノルボルネン重合体は、水素添加触媒を用いて水素添加できる。水素添加触媒としては、一般式4で表される化合物の合成時に使用されるのと同様の水添触媒および水添条件を使用することができる。さらに、本発明においては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に一般式2で表される単量体を開環重合させても良い。そして、この場合に得られるノルボルネン重合体の水素添加物は耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

【0025】本発明のノルボルネン重合体には、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]メタンあるいは紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等を添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させるために滑剤等の添加剤を添加することもできる。

【0026】本発明のノルボルネン重合体は、公知の成形手段、例えば、射出成形、圧縮成形、押出成形法などを用いて成形品を作成できる。本発明のノルボルネン重合体は溶融温度が低いため前記の成形が容易に行え、加工性が向上している。また本発明のノルボルネン重合体からなる成形品の表面には、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂等などからなるハードコート層を形成させることができる。ハードコート層の形成手段としては熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法を挙げることができる。これによって、成形品の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性、透湿性などを向上させることができる。

【0027】本発明のノルボルネン重合体の用途は特に制限されるものではなく、広い範囲にわたって使用することができ、例えば、半導体保護膜( $\alpha$ 線保護膜、バッセーション膜、バッファーコート、層間絶縁膜)、高周波基板、ペリクル(フォトマスク防塵カバー)、EPROM(紫外線消去及びプログラム可能なROM)の保護膜、及び窓材、絶縁材料として、また、光ファイバー、一般カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡レンズ、レーザービーム用レンズ等のレンズ、光学式ディスプレイ、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスク等の光ディスク類、低反射コート材、眼鏡レンズ、CCDリッドなどの光学材料やOHPシート、アニメーションのセル画用シート、透明導電性フィルムなどの透明フィルムとして好適に使用することができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。以下において、水素化率、共重合比率の値は100MHzで測定された核磁気共鳴(NMR)によるものである。ノルボルネン骨格オレフィンに由来する $\delta=5.5\sim 6.0$ ppmのピークが減少する大きさの値を基に、また、共重合比については、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセンのカルボキシ

50

メチル基に由来する  $\delta = 3.5 \text{ ppm}$  のピークの積分値を基に、また、重合体の水添については、 $\delta = 5.5 - 6.0 \text{ ppm}$  のピークが減少する大きさの値を基に算出している。

**[0029] 参考例：**一般式2で表される単量体の合成参考例1

攪はん機、温度計を備え付けた  $1 \text{ dm}^3$  オートクレーブ中に脱水したシクロペニタジエン  $0.4 \text{ kg}$  を仕込んだ後、アルコキシリチウム  $0.5 \text{ g}$  を加え、5分間、 $80^\circ\text{C}$ でかくはんした。次に、ベンゾフェノンを  $1.54 \text{ g}$  加え、10分間かくはんした。次に、 $0.10 \text{ g}$  のビス(シクロペニタジエニル)チタニウムジクロライドと  $20 \text{ mL}$  のトルエンで溶かした  $0.43 \text{ g}$  のジエチルアルミニウムクロライドを窒素雰囲気下であらかじめ混合した成分を仕込、これを系中に加え、かくはんした。その後、水素ガスを  $1.5 \text{ kg f/cm}^2$  の圧力で供給し、 $90^\circ\text{C}$ で水素化反応を行った。水素の吸収量が  $74.01 \text{ dm}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ 計算)になつた時点で反応を終了した。反応時間は4時間であった。生成した混合物は減圧蒸留法により精留を行い目的の生成物を得た。水添率は99.5%で、収率は95%であった。

**[0030] 参考例2**

参考例1においてシクロペニタジエンの代わりに、脱水したテトラシクロペニタジエン  $0.5 \text{ kg}$  を仕込んだ以外は参考例1と同様の方法で反応を行い目的の生成物を得た。水添率は99.5%で、収率は95%であった。

**参考例3**

参考例1においてシクロペニタジエンの代わりに7-メチルトリシクロ[ $4^{1,5}, 3^{1,5}, 0,1^{6,8}$ ]–3–デセン  $0.4 \text{ kg}$  を用いた以外は参考例1と同様にして目的の生成物を得た。水添率は99.5%で、収率は92%であった。

**参考例4**

参考例1においてシクロペニタジエンの代わりに7-カルボキシメチルトリシクロ[ $4^{1,5}, 3^{1,5}, 0,1^{6,8}$ ]–3–デセン  $0.4 \text{ kg}$  を用いた以外は参考例1と同様にして目的の生成物を得た。水添率は99.5%で、収率は92%であった。

**[0031] 参考例5**

参考例1においてシクロペニタジエンの代わりにオキサ–テトラシクロ[ $4^{4,8}, 3^{4,8}, 0,1^{3,9}, 1^{2,10}$ ]–6–デセン  $0.4 \text{ kg}$  を用いた以外は参考例1と同様にして\*

\* 目的の生成物を得た。水添率は99.5%で、収率は92%であった。

**[0032] 実施例1**

かくはん機、及び三方コックを備えた  $100 \text{ mL}$  フラスコ内を窒素ガスで置換し、窒素気流下でジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液( $1.25 \text{ mol/dm}^3$ )を  $1.2 \text{ mL}$  、六塩化タンゲステンのトルエン溶液( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ )を  $7.5 \text{ mL}$  加え、約5分間、 $0^\circ\text{C}$ でかくはんした。その後、上記参考例1で合成した単量体  $10 \text{ g}$  、1–ヘキセン  $0.$

$10 \text{ g}$  をトルエン  $24 \text{ mL}$  に溶かした溶液を少しづつ加え、3時間、 $0^\circ\text{C}$ でかくはんし、重合させた。重合反応終了後、重合溶液を大量のメタノール中に注ぎ、開環重合体を析出させた。次に、得られた開環重合体  $10 \text{ g}$  をトルエン  $100 \text{ mL}$  に溶解させ、約10%の重合体溶液を調製した。これをかくはん機、温度計を備えた  $1 \text{ dm}^3$  オートクレーブ中に仕込み、Inorganic Synthesis Vol.15 に従って製造された  $\text{RuH}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  を水素化触媒として  $1.7 \text{ mg}$  添加した。その後高圧オートクレーブに水素ガスを導入し、かくはんしながら  $165^\circ\text{C}$ まで昇温した。水素圧は  $60 \text{ kgf/cm}^2$  であった。この温度で10時間保ち、その後、温度を室温まで戻し、水素ガスを放出し、反応溶液を大量のメタノール中に落として水添重合体を析出させ、真空乾燥して、収率93%のノルボルネン重合体を得た。水添率は99%であった。このノルボルネン重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は  $103000$ 、DSCで測定したガラス転移温度( $T_g$ )は  $113^\circ\text{C}$ 、誘電率  $2.7$  ( $1 \text{ MHz}$ )であった。

**[0033] 実施例2~5**

実施例1において参考例1で合成した単量体の代わりに参考例2で合成した単量体(実施例2)、参考例3で合成した単量体(実施例3)、参考例4で合成した単量体(実施例4)および参考例5で合成した単量体(実施例5)をそれぞれ  $5 \text{ g}$  用いた以外は実施例1と同様にして開環重合し、水添し、本発明のノルボルネン重合体を得た。それぞれのノルボルネン重合体の収率、水添率、数平均分子量は表1に示すとおりであった。

**[0034]**

**[表1]**

	収率 (%)	水添率 (%)	数平均分子量
実施例2	73	99	110,500
実施例3	68	98	88,900
実施例4	55	99	121,000
実施例5	44	92	23,600

**[0035] 実施例6**

参考例1で合成した単量体  $5 \text{ g}$  、8–メチル–8–カルボキシメチルテトラシクロ[ $4.4.0.1^{2,5}, 1^{7,10}$ ]

$–3–\text{ドデセン} 5 \text{ g}$  、1–ヘキセン  $0.1 \text{ g}$  をトルエン  $24 \text{ mL}$  に溶かした溶液を少しづつ加え、3時間、室温でかくはんし、重合させた。重合反応終了後、重合溶

液を大量のメタノール中に注ぎ、開環重合体を析出させた。この開環重合体を実施例1と同様にして水添し、これを濾別して回収し、真空乾燥して収率85%のノルボルネン重合体を得た。水添率は9.9%であった。また、このノルボルネン重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は105000、DSCで測定したガラス転移温度( $T_g$ )は140°C、誘電率3.1(1MHz)であった。

#### 【0036】実施例7

参考例1で合成した単量体10g、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン0.1g、1-ヘキセン0.1gをトルエン24mlに溶かした溶液を少しずつ加え、3時間、室温でかくはんし、重合させた。重合反応終了後、重合溶液を大量のメタノール中に注ぎ、開環重合体を析出させた。この開環重合体を実施例1と同様にして水添し、これを濾別して回収し、真空乾燥して収率83%のノルボルネン重合体を得た。水添率は9.9%であった。この重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は125000であった。

#### 【0037】実施例8

実施例1において、シクロヘキサン3.5g、1-ヘキセン0.1gをトルエン24mlに溶かした溶液を逐次添加し、3時間、かくはんした以外は実施例1と同様にして、重合させた。重合反応終了後、重合溶液を大量のメタノール中に注ぎ、開環重合体を析出させた。この開環\*

\*重合体を実施例1と同様にして水添し、真空乾燥して収率53%のノルボルネン重合体を得た。水添率は9.5%であった。このノルボルネン重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は85000、ガラス転移温度( $T_g$ )は75°C、誘電率2.8(1MHz)であった。

#### 実施例9

実施例1において、シクロヘキサン6.5g、1-ヘキセン0.1gをトルエン24mlに溶かした溶液を逐次添加し、3時間、かくはんした以外は実施例1と同様にして、重合させた。重合反応終了後、重合溶液を大量のメタノール中に注ぎ、開環重合体を析出させた。この開環重合体を実施例1と同様にして水添し、真空乾燥して収率42%のノルボルネン重合体を得た。水添率は9.3%であった。このノルボルネン重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は77000であった。

#### 【0038】試験例

実施例1、6および8で得られた重合体を用いて耐溶剤性を試験した。すなわち、各重合体を5cm<sup>5</sup>cm<sup>1</sup>cmに成形し、表2に示す各有機溶剤に°Cで時間浸漬した後、目視により観察した。結果を表2に示す。

○：全く変化なし、△：試験片の一部または全部の透明性が失われた、×：試験片の一部または全部が溶解した

#### 【0039】表2

#### 【0040】

溶剤	実施例1	実施例6	実施例8
メタノール	○	○	○
エタノール	○	○	○
アセトン	○	○	○
エチルエーテル	○	○	○
テトラヒドロフラン	○	×	△
キシレン	△	△	○
n-ヘキサン	○	△	○
四塩化炭素	○	○	○
クロロホルム	○	△	○

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、安価なジシクロヘキセン(DCP)を水添触媒を用いて分子内にある複数のオレフィン部のうち、活性の高いノルボルネン部位のみを選択的に部分水添させ、オレフィン部をシクロヘキセン骨格のみに変換できる。さらに、ここで合成した単量体は従来活性が低いとされていたにもかかわらず、活性の高いノルボルネン誘導体と良く共重合する。また、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセンに代表されるノルボルネン誘導体を5~10%共重合させることにより、重合活性を著しく向上できる。また、この重合体は

40 適当な水添触媒によって容易に水素化を行うことができる。本発明によって得られた重合体は、透明性、耐薬品性、電気特性等に優れた新規ノルボルネン系重合体であり、そのガラス転移温度が従来のものと比べて低く、加工性に優れた材料が得られる。

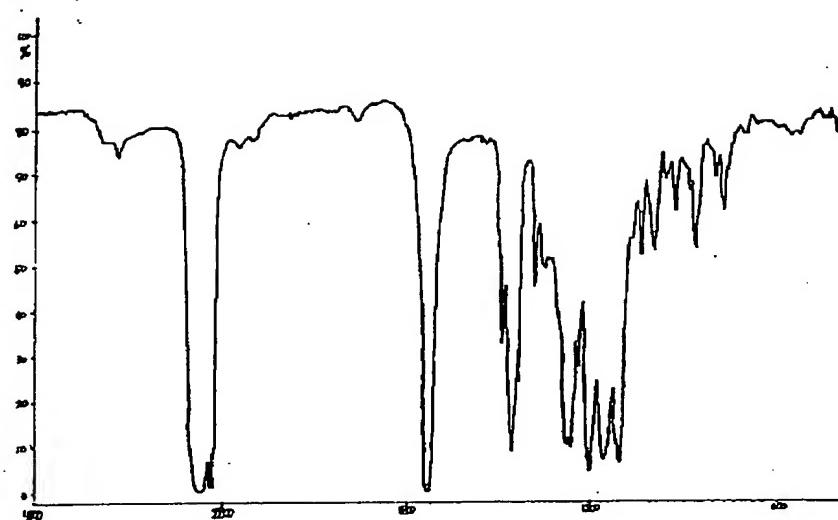
#### 【0042】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6で得られた重合体のIRチャートを示す図である。

【図2】実施例8で得られた重合体のIRチャートを示す図である。

【図1】



【図2】

